

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/SE05/001366

International filing date: 20 September 2005 (20.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: SE  
Number: 0403222-3  
Filing date: 30 December 2004 (30.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 September 2005 (30.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# PRV

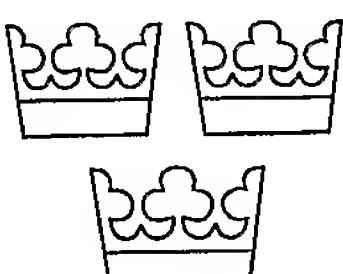
PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

PCT / SE 2005 / 001366

**Intyg  
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande                    Kvaerner Pulping AB, Karlstad SE  
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer    0403222-3  
Patent application number

(86) Ingivningsdatum            2004-12-30  
Date of filing

Stockholm, 2005-09-23

För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office

Gunilla Larsson

Avgift  
Fee

## METOD FÖR SYRGASDELIGNIFYERING AV CELLULOSAMASSA I STEG

Föreliggande uppfinning avser en metod för förbättrad syrgasdelignifiering av cellulosamassa i enlighet med ingressen till krav 1.

5

### Teknikens Ståndpunkt

Det första systemet med tvåstegs syrgasdelignifiering provades i Moss Norge och den första kommersiella tvåstegsprocessen med ommixning mellan stegen implementerades därefter i Tomakomai mill i Japan, där man redovisade resultaten i Tappi Proceedings Sept 8-10, 1992, Japan-Tokyo, s.23-31. Huvudsyftet med denna ommixning mellan stegen/reaktorerna var att finfördela resterande kemikalier i massasuspensionen och slås sönder eventuella större syrgasbubblor till finfördelade syrgasbubblor. I båda dessa system i Moss samt Tomakomai deltog Kvaerner Pulping (i dåvarande namn 10 Kamyr AB) i utvecklingen som leverantör av MC-mixrar och MC-pumpar.

Ett av de första patenten på tvåstegs syrgasdelignifiering visas i Kvaerner Pulping AB's US 5.217.575, där principerna med en aktiv värmning före andra steget redovisas. Här redovisas i figurer att förbättrad delignifiering erhålls 20 genom en successivt ökad extern uppvärmning mellan stegen/reaktorerna, där patentet skyddar mer än cirka 20 grader högre temperatur i en andra reaktor. Detta exkluderar då naturligtvis den exoterm uppvärmning som den syrgasdelignifierande reaktionen i sig själv ger upphov till. Typiskt sker en exoterm reaktion som i medelkonsistens området ger en uppvärmning i området 5-25 8°C, med ingående kappatal på 25-30 enheter, vilken exoterm reaktion sårunda icke innefattas. I US 5.217.575 anges att cirka 5 bars tryck etableras i de två reaktorerna, vilket i praktisk tillämpning i dylikt system med endast en pump före första reaktorn som naturlig följd medför trycksättning på 5-8 bar i första reaktorn samt 4-6 bar i andra reaktorn på grund av det stora tryckfallet 30 genom systemet som orsakas av den trögflytande medelkonsistensmassan. Typiskt utvecklas ett tryckfall på 0,05-0,1 bar per meter ledning i dessa system. Den andra mixern mellan reaktorerna avsåg primärt att ge en ommixning av restkemikalier och sårunda ej nödvändigtvis med ny satsning

kemikalier, där andra steget mer blir en förlängd alkalisk extraktion med restkemikalier från första steget.

Genom exempelvis efterföljande patent SE505141 (= US 6.221.206;

- 5 US6.319.357 samt US 6.454.900) visas ett senare system där minst 25 kg alkali samt 25kg syrgas per ton massa skall satsas initierat i ett system med två reaktorer i serie. Endast en återmixning sker mellan reaktorerna, dock eventuellt med mindre alkalisats. I dessa system etableras ett högre tryck i första reaktorn med ett angivet högsta tryck på 10 bar, och ett lägre tryck om 10 maxmalt 5 bar i andra reaktorn. Samma sökande, Sunds Defibrator numera Metso Paper, har i därefter efterföljande patent SE510740(=US6238517) visat en andra variant med 4-15 bar i första reaktorn och 2-5 bar i andra reaktorn, och i SE507871 samt SE507870 redovisat en tredje och fjärde variant med 3-10 bar i en första uppflodesreaktor och under 2 bar i en andra nedföldes-15 reaktor. Av dessa otal varianter från samma sökande inses att denna sökande inte insett vikten av bibehållet högt tryck i en andra reaktor efter en ommixning.

Den maximala trycksättningen på 12 bar följer de teorier som exempelvis

- 20 anammats av Metso Paper och som presenterats av Olm och Teder (Tappi Proceedings Seattle, 1979, sid 169-179), där man redovisat att inga fördelaktiga effekter kan påvisas vid högre tryck över 10-12 bar. Det skall dock nämnas att dessa teorier främst etableras efter försök i laboratorier där man utnyttjat autoklaver där endast en liten mängd massa blekts i ett massaprov som ligger i autoklaven som kontinuerligt roteras, eller så har man använt laboratorie-mixrar vilka hållit en liten mängd i massaprovet under kontinuerlig omröring och ofta under kontinuerlig trycksättning med externt tillsatt syrgas (vilket medför obegränsad tillgång av syrgas).

- 25 30 I patentet WO97/17489 (STORA) samt US3725194 (SAPPI) redovisas teorier om den positiva effekten av att applicera ett högt tryck under syrgas-delignifieringen i syfte att öka den mängd syrgas som åtminstone initierat kan lösas i vätskefasen. I STORA's ansökan appliceras tryck på 15-20 bar emedan SAPPI's patent redovisar tryck upp till 400 psi (ca 27 bar). Även

dessa lösningar strävar till att få en förbättrad delignifiering där andelen syrgas som lösts i vätskefasen är hög.

I ett annat patent SE369746 patenteras en specifik sekvens O-C/D-O-D där 5 första och andra syrgåssteget körs mycket tufft vid tryck på 14 bar och temperaturer på 119°C respektive 130°C.

Även i EP865531 redovisas ett tvåstegs syrgasdelignifieringssystem där 10 upprepad mixning sker mellan reaktorer. Här anges dock att trycket ligger i intervallet från 20 psig till topptrycket 180 psig (dvs från 1,37-12 bar). Här har man inte alls insett vikten av upprepad mixning vid högt tryck för att optimera andelen löst syrgas. I en variant visad i detta patents figur 4 visas en mixer följt av en reaktor försedd med omrörare vilken då kan bidra med en upprepad omröringseffekt i reaktorn.

15 Även i Camilla Röösts avhandling *The Impact of Extended Oxygen Delignification on the Process Chemistry in Kraft Pulping*, ISSN 1652-2443, Maj 2004, föreslås en process med 2 syrgasreaktorer där man sökt optimera tvåstegstekniken enligt US 5.217.575 med värmning mellan stegen, och där 20 sett ett kraftfullt delignifieringssystem där man etablerar ett tryck på 16 bar i första reaktorn och ett tryck på 6 bar i andra reaktorn. Under optimeringen har 6/10/16 bar utprovats i första reaktorn, och trycket har visat vara en av de mest dominanta parametrarna för god delignifiering, tillsammans med alkalisatsen.

25 Andra lösningar har presenterats med upprepad ommixning under syrgasdelignifieringen. I US 5.460.696 redovisas ett system med 3 mixrar i serie där ett tryck på 120 psig (ca 8,2 bar) etableras. Syftet här är att reducera ett alltför högt pH om man satsar all alkali i början, och den upprepade mixningen sker i syfte att successivt blanda in alkali varefter denna förbrukas.

I US 4.384.920 samt US 4.363.697 visas 3 mixrar i sekvens där dessa mixrar utgöres av liggande reaktorer med en invändning matar-/omröringsskruv. Massan matas genom de horisontella reaktorerna under det att en gasfas

etableras i reaktorernas tak. Detta system körs uppenbarligen vid mättligt övertryck.

I US 4.259.150 visas ett system där massan leds direkt från kokaren, under bibehållande av fullt kokartryck, genom 4 stycken mixerstationer i serie för tillsättning syrgas. Här användes så kallade in-line drainers (rör avvattnare) vilka under passagen dränerar bort vätska med utlöst organiskt material, vilket får till följd att koncentrationen höjs varefter. Detta system blir dock mycket kostsamt då stora syrgasmängder krävs då massasuspensionen ut från kokaren har mycket stor andel oxiderbart organiskt material i vätskefasen, och betydande mängder med ofullständigt defibrerade/kokade fiberknippen med hög ligninhalt medföljer massan då ingen silning föregår syrgas behandlingen, vilka fiberknippen förbrukar stora mängder syrgas. Här sägs att man kan justera koket så att den kokade massan får ett höjt kappatal runt 70, istället för det normala på 35, varefter delignfiering kan ske ned till kappa 15. Genom denna justering kan man få bättre selektivitet, d.v.s nå samma kappatal men med högre massastyrka. Detta är ingen långt drivet process då flertalet syrgasdelignifieringssteg i bleklinjen verkar på cellulosamassa som har ett ingående kappatal på denna nivå.

Otaliga är de försök som utförts där man strävat till att driva delignifieringen vid medlekoncistens längre än vad som visat sig möjligt att nå i fabriksmiljö. Verifiering av nya processer sker ofta i laboratorier med autoklaver eller laboratoriemixrar, vilka till skillnad mot kontinuerliga processer i fabrik, ofta sker under kontinuerlig omrörning av massaprovet samt ibland med trycksättning med syrgas från extern källa vilket garanterar överskott på syrgas under hela processen, samt närvare av mättad syrgas i alla delar av det behandlade massaprovet. Ofta kan man därför driva syrgas-delignifieringen längre i laboratorieprov än i fabriksmiljö.

Mixningen av kemikalierna, syrgas samt alkali, har av vissa ansetts betydelsefull och flera lösningar innebär att man skall etablera höga tryck och/eller tillsats av ytaktiva ämnen för att hålla den finförelade gasfasen jämnt fördelad i cellulosamassan under processen. Teorier har presenterats där man skall bibehålla en maximal kontaktyta mellan gasfasen och vätskefasen,

vilket kan ske genom att minimera de finfördelade gasbubblornas storlek, så att man kan främja att syrgas i gasfas kan gå i lösning i vätskefasen över en maximerad övergångsyta. Den fysikaliska processen där syrgasen går ut i lösning går dock relativt långsamt, i jämförelse med förbrukningstakten av syrgas under reaktionens första faser, och kräver att den vätskefas som lokalt omger syrgasbubblan har lägre halt löst syrgas än vad som under rådande processvillkor är teoretiskt möjligt. Syrgasen avses dock reagera främst med ligninet i fibern (efter det att det oxiderbara materialet i vätskefasen reagerat), och den vätskefas som trängt in i fibern omges inte direkt av syrgasbubblor vilket medför att den syrgas som skall reagera med fibermaterialet (och reducera kappatalet) först måste gå i lösning från gasfas till vätskefas, sedan i vätskefasen diffundera in i fibern, och allt detta utan att den lösta syrgasen först förbrukas på organiskt material i vätskefasen. Detta medför att fibern har konstant låg halt av löst syrgas med vilken den kan reagera vilket är ogytttsamt för processen.

#### Uppfinningens syfte och ändamål

Föreliggande uppfinningen avser att förbättra syrgasdelenfieringen vid medelkoncistens, i området 8-16% massakoncistens härför benämnt MC, i fabriksmässig miljö så att delenfieringen kan drivas lika långt eller längre än vad som är möjligt vid testning i laboratorier. Genom uppfinningen så kan man även i fabriksmiljö maximera andelen löst syrgas i vätskefasen och befrämja den med syrgas mättade vätskan att tränga in i fibern om man bibehåller mycket högt tryck samt utsätter massan för en upprepad mixning vid detta höga tryck.

De principer som tillämpats i uppfinningen är att man i en första högtrycksdel etablerar ett tryck som är högre än de 12-15 bar som i flertalet kommersiella system satts som maximalt lämpligt högsta drift-tryck, och att man under bibehållande av detta högre tryck initierar om-mixningseffekter i massa-suspensionen, med eller utan extra tillsats av kemikalier, i syfte att säkerställa att den i vätskefasen lösta delen av syrgasen hålls så hög som möjligt i hela vätskevolymen och att fibern rörs om i denna med syrgas mättade vätskevolym så att med syrgas mättad vätska kan tillåtas tränga in i fibern på

ett bättre sätt. Ommixningseffekterna initieras enligt upfinningen på ett sätt som är anpassat till den avtagande reaktionshastigheten i delignifieringen, så att dessa ommixningar sker efter en succesivt ökande uppehållstid i högtrycksdelen mellan ommixningarna.

5 Typiskt etableras ett tryck på över 15-20 bar eller högre, i denna högtrycksdel. Övriga fördelar och ändamål framgår av följande beskrivning av utföringsexempel.

### Ritningsförteckning

10 Figur 1, visar schematiskt en system för syrgasdelignifiering i vilket den upfinningensliga metoden kan tillämpas;

Figur 2, visar principiellt hur inmixad syrgas är inblandad i cellulosamassan som finfördelad respektive löst andel under en process enligt figur 1;

15 Figur 3 visar hur syrgasen förbrukas i ett alternativt system med 3 ommixningspositioner under högtrycksfasen och vid bibehållet tryck, samt med en omröringseffekt i högtrycksdelens sista reaktor;

Figur 4 visar hur syrgasen förbrukas i ännu ett alternativt system med endast 14 kg satsad syrgas samt 2 ommixningspositioner tätt inpå varandra;

20 Figur 5 visar hur syrgasen förbrukas i ett tvåreaktorsystem med en högtryck och en lågtryckszon utan upprepad ommixning i högtryckszonen.

### Detaljerad Beskrivning av föredragna utföringsformer

I figur 1 visas ett syrgasdelignifieringssystem mellan en föregående tvätt  $W_1$ , samt en efterföljande tvätt  $W_2/W_3$ , med ett antal reaktorer  $R_1, R_2, R_3$  samt  $R_4$  där mellan.

Efter den första tvätten  $W_1$ , förs massan till ett atmosfäriskt lagringstorn ST (eller ett atmosfäriskt massastup).

Det alkali som behöver satsas till syrgasdelignifieringen kan lämpligen satsas till botten av lagringstornet ( $NaOH_{MAIN}$ ) varefter alla efterföljande pumpar (P1/P2) medverkar till god inmixning, då pumpar är en bra mixer för vätskeformiga tillsatser som exempelvis alkali( $NaOH$ ).

De tre första reaktorerna  $R_1, R_2$ , samt  $R_3$  ingår i en högtrycksdel vilken etablerar sitt tryck med två pumpar P1 samt P2 kopplade i serie. Första pumpen P1 är en fluidiserande MC-pump med avgasning, vilken dels behövs

för att fluidisera MC-massan till ett pumpbart tillstånd, dels användes för att separera bort luft (Air) från massan, vilken luft annars inverkar negativt i processen ur delignifieringssynvinkel (ej hög halt syrgas och innehåll av andra restgaser) samt reducerar möjligheten att trycksätta massan optimalt. Den 5 andra pumpen P2 kan även den vara en fluidiserande MC-pump men då utan avgasning, men är lämpligen en konventionell centrifugalpump optimerad för trycksättning, då massan redan är fluidiserad samt avgasad av den första pumpen. Den andra pumpen har lämpligen en betydligt högre pumpverkningsgrad, normalt 10-20% högre pumpverkningsgrad än första pumpen

10

Pumparna P1, P2 etablerar ett tryck initierat i högtrycksdelen  $R_1 - R_3$  som ligger väl över 15,0 bar, typiskt i intervallet 17-30 bar och företrädesvis i intervallet 17-25 bar. Trycket kan vara högre men begränsas av praktiska skäl till 17-20 bar med två pumpar i serie. Om en trycknivå på exempelvis 18 bar skall 15 etableras efter pumparna P1/P2 kan lämplig dimensionering/val av pumpar göras så att den första fluidiseraende MC-pumpen P1 etablerar en tryckhöjd på 6-8 bar (ca 30-40%), och efterföljande centrifugalpump etablerar en tryckhöjd på 12-14 bar (ca 60-70%), dvs cirka 1/3 del av totalt erforderlig tryckhöjd i första MC-pumpen och resterande pumphöjd i andra pumpen.

20 Önskas högre tryck kan fler pumpar sättas in i serie, där en tredje och sista pump ävenledes kan vara en centrifugalpump.

Företrädesvis efter trycksättningen med pumparna P1/P2 tillsättes syrgas till den trycksatta cellulosamassan via en huvudmixer M1. Mixern M1 bör 25 lämpligen vara en högintensiv mixer med uppehållstider på minst 0,1-2,0 sekunder, vilken i ett kraftigt skjukraftfält mixar in syrgasen jämnt i cellulosamassan.

Ut från den första huvudmixern M1 leds den trycksatta massan vid ett tryck på 30 cirka 18 bar med sin inmixade syrgas till en första reaktor  $R_1$  i vilken massan strömmar uppåt med en första uppehållstid  $T_1$  i reaktorn  $R_1$ .

Efter det att massan passerat genom första reaktorn  $R_1$  leds massan till en andra ommixningsposition i form av mixern M2. Denna mixer kan vara av

enklare typ än huvudmixern M1, och huvudsyftet är att få en ommixningseffekt för att öka den lösta andelen av syrgas och befrämja penetrering av den mättade vätskefasen in i cellulosafibern. Tryckfallet över denna mixer skall hållas så lågt som möjligt, helst väl under 1 bar, och mixern kan i sin enklaste 5 form vara en statisk mixer eventuellt i form av en halvstängd ventil. Mixern M2 kan även vara en mindre enklare pump (med begränsad tryckuppgögnad som motsvarar tryckfallet i ledningarna/systemet fram till denna punkt), eller en agiterande och fluidiserande mixer.

Ut från den andra ommixningspositionen med mixern M2 leds den trycksatta 10 massan vid ett tryck på cirka 17 bar med sin ommixade syrgas till en andra reaktor  $R_2$  i vilken massan strömmar uppåt med en andra uppehållstid  $T_2$  i reaktorn  $R_2$ .

Efter det att massan passerat genom andra reaktorn  $R_2$  leds massan till en 15 tredje ommixningsposition i form av mixern M3. Denna mixer kan vara av samma typ som mixern M2 med samma syfte och tryckfall.

Ut från den tredje ommixningspositionen med mixern M3 leds den trycksatta massan vid ett tryck på cirka 16 bar med sin ommixade syrgas till en tredje reaktor  $R_3$  i vilken massan strömmar uppåt med en tredje uppehållstid  $T_3$  i 20 reaktorn  $R_3$ .

Efter den tredje reaktorn  $R_3$  avslutas högtrycksdelen och därefter vidtages en kontrollerad och behärskad tryckreduktion inför den avslutande lågtrycksdelen i åtminstone en sista reaktor  $R_4$ .

Tryckreduktionen kan implementeras genom åtminstone en ventil men företrädesvis ett flertal ventiler  $V_1$ ,  $V_2$  samt  $V_3$ , där man säkerställer ett tryckfall som hålls så lågt som möjligt över varje ventil för att undvika stora, snabba tryckfall som onödigvis riskerar att flasha ut gas i form av större bubblor. Ett flertal ventiler i serie medför att varje ventil även ger en 25 omrörande mixningseffekt i den turbulens som bildas, vilket delvis motverkar tryckreduktionens negativa effekt på att hålla syrgasen jämt fördelad i form av små bubblor.

Lågtrycksdelen skall dock fortsättningsvis ha ett relativt högt tryck för att kunna bibehålla finfördelade rester av syrgasen i cellulosamassan, men

samtidigt så lågt tryck att man kan värma massan med tillsats av direktånga från fabrikens ångnät för medeltryckånga (MP steam). Medeltryckånga i dessa nät håller normalt ett tryck på 10-12 bar och för att kunna införa ånga i massan krävs en positiv tryckdifferens på minst 1-2 bar. Behövlig

5 tryckdifferens beror på aktuell mixer M4 där denna medeltryckånga tillföres massan efter det att man etablerat rätt tryck efter den kontrollerade tryckavlastningen efter ventilerna V1-V3.

Lämpligen etableras ett tryck under 10-12 bar efter högtrycksdelen, vilken nivå bestäms av fabrikens tryck i ångnätet för medeltryckångan, vilket tryck

10 efter högtryckdelen bör vara minst 1-2 bar under trycket i detta ångnät med konventionella mixningsmetoder för ångan. Är det lägre tryckskillnad måste man använda en anordning för ångtillsats där man slussar in ångan i massan utan risk för utströmning av massa mot ångflödet.

15 Ångtillsättningen medför att cellulosamassans temperatur höjs minst 5°C följt av att den uppvärmda massan leds till ett reaktorsystem i en lågtrycksdel med en uppehållstid  $t_4$  som överstiger totala uppehållstiden ( $t_1+t_2+t_3$ ) i högtrycksdelen.

Reaktorerna  $R_1$ ,  $R_2$  samt  $R_3$  i högtrycksdelen är så dimensionerade att

20 cellulosamassan ges successivt längre uppehållstid för cellulosamassan, så att med  $X$  antal högtrycksreaktorer så är uppehållstiden för reaktorerna  $t_{1-X}$  sådan att  $t_1 < t_2 < .. t_X$ , där  $t_1$  utgör uppehållstiden för reaktor  $R_1$  o.s.v. Detta för anpassning till reaktionsprocessen, i form av förbrukning av satsade kemikalier, vilken sker mycket snabbt i början och avtar därefter väsentligen 25 exponentiellt. Lämpliga uppehållstider i reaktorerna  $R_1$  till  $R_X$  i högtrycksdelen kan grovt uttryckas som:

$$t_{\min} = 1 \text{ minuter för } t_1 \text{ därefter } (t_x = 2 * t_{x-1}) \text{ samt } t_{\max} = X * 10 \text{ minuter} ; \\ (t_1 = 1-10, t_2 = 2-20; t_3 = 4-30; t_4 = 8-40 \text{ min. o.s.v.}),$$

där  $t_x < t_{x+1}$ .

30

I syfte att ytterligare optimera andelen löst syrgas i hela vätskevolymen i högtrycksdelen kan åtminstone i en högtrycksreaktor finnas en omrörare verkande i huvuddelen av reaktorvolymen (skall verka över >50% av

reaktorvolymen), antingen i form av en mekanisk omrörare (S) eller hydrodynamisk omrörare vilken åtminstone cirkulerar fri vätska i reaktorn. Denna omrörare kan exempelvis finnas i den största reaktorn i högtrycksdelen eller i den reaktor där förbrukningen är som snabbast (=den första), eller i alla 5 reaktorer. Den mekaniska omröraren kan realiseras som en roterande axel med radiellt utskjutande armar i reaktorn, vilken omrörare drivs med relativt låttillt varvtal på 10-100 rpm och inte medförs någon fluidiserande effekt på cellulosamassan.

10 Uppehållstiden i den uppvärmda lågtrycksdelen är längre än den sammanlagda tiden i högtrycksdelen. Vid en total uppehållstid på minst 3-10 minuter i högtrycksdelen är en lämplig minsta uppehållstid i lågtrycksdelen minst 30 minuter, vilket resulterar i en total uppehållstid på minst 40 minuter. För dessa minivillkor kan högtryckdelen bestå av en första reaktor med minst 1 minuts 15 uppehållstid, ommixning följt av en andra reaktor med minst 2 minuters uppehållstid samt efter ytterligare ommixning en avslutande tredje reaktor i högtryckdelen med uppehållstid på minst 4 minuter.

Lågtrycksdelen kan ha en uppehållstid i intervallet 30-120 minuter, företrädesvis 60-90 minuter.

20 I en anläggning som delignifierar 3000 ton MC-massa vid 10% konsistens per dygn så är flödet genom processen drygt 18 kbm per minut. Vid sådan produktion användes normalt rörledningar med diameter på cirka 1,2 meter som då håller cirka 1,1 kbm per meter rörledning. En första reaktor som då 25 implementeras i form av enkel rörledning med 1 minuts uppehållstid blir då cirka 16 meter lång. Ofta försöker man realisera reaktorerna som rörledningar vilket är främsta skälet till att hålla uppehållstiderna nere i reaktorerna. En 16 meter lång rörledning kan då dras i form av en U-böj i ett vertikalplan eller liggandes i ett horisontalplan.

30 Efter lågtrycksdelen släpper man på trycket i cellulosamassan i utloppet från reaktorn R4 och matar massan till ett atmosfäriskt massastup (eller lagringstorn) som kan leda bort restgaser, varefter tryckavlastad massa pumpas med en pump P3 till efterföljande tvättsystem, vilket i figur 1 visas i

form av en tryckdiffusör  $W_2$  samt en tvättpress  $W_3$  i serie. Denna kombination kan bli aktuell om mycket högt ställda krav på massan renhet ställs, exempelvis om massan skall användas till emballage av livsmedel. Ofta räcker det dock med en enda tvättapparat, vilket reducerar investerings-  
 5 kostnaden. På konventionellt sätt leds tvättfiltrat  $F_3$  från sista tvätten  $W_3$  som tvättväska  $F_2$  till näst sista tvätten  $W_2$ , dvs leder tvättfiltratet i motström mot massaflödet. Tvättfiltratet  $F_1$  från tvätten  $W_2$  direkt efter sista reaktorn  $R_4$  leds på motsvarande sätt till en tvätt  $W_1$ , före syrgasdelignifieringen som tvättväska och/eller spärväska till lagringstornet ST efter denna tvätt  $W_1$ . Den  
 10 syrgasdelignifierade och tvättade massan pumpas sedan med pumpen  $P_5$  till efterföljande bleksteg i bleksekvensen.

I figur 2 visas principiellt hur syrgasen förbrukas i ett system enligt figur 1, där mängden syrgas återges på Y-axeln samt tiden på X-axeln. Den totala satsen  
 15 syrgas som tillsättes i mixern  $M_1$  är här 20kg per ton massa, vilken satsningsmängd ligger i det övre området av det intervall på 14-20 kg per ton massa som konventionellt satsas till ett syrgasdelignifierande steg. Mycket mer än 30-35 kg syrgas per ton massa kan normalt inte satsas till en inmixningsposition vid tryck på 12 bar då så pass stora gasmängder lätt ger  
 20 kanalbildung i efterföljande reaktorer, vilket etablerar ett centralflöde genom reaktorn med mycket hög hastighet och uppehållstider på massan i reaktorn på endast bråkdelar av den avsedda uppehållstiden. Det höga trycket som appliceras enligt upfinningen vid om-mixningen och i efterföljande reaktor medför ävenledes att större gasmängder kan tillsättas utan risk för  
 25 kanalbildung, alternativt att risken för kanalbildung kraftigt reduceras jämfört med system med lägre tryck och samma satsning av syrgas. Restmängden syrgas som vid varje tidpunkt inte förbrukats följer i stort sett linjen  $O_2 \text{ RES}_{\text{TOT}}$  och i början är förbrukningen mycket snabb. Med I, II samt III avses uppehållstiden i reaktorerna  $R_1$ ,  $R_2$  respektive  $R_3$ .

30

I denna figur 2 återges med det gråmarkerade fältet  $O_2 \text{ Liq}_{\text{MAX}}$  den maximala mängd som vid rådande tryck teoretiskt kan lösas i vätskefasen. Vid 20 bars tryck, 80°C samt pH 10 kan cirka 0,5 kg syrgas lösas i vätske-fasen per kbm vätska. (0,25 vid 10 bar). Med 10% massakoncistens finns det 9 kbm vätska

per ton massa, vilket medför att maximalt 4,5 kg syrgas per ton massa kan lösas vid 20 bars tryck. 4,5 kg på en totalsats på 20 kg motsvarar så mycket som 22,5% av den totala satsen. Lösigheten på syrgas i vätskefasen är relativt låg jämfört med många andra blekmödel såsom klordioxid eller andra vätskeformiga blekmedel. Processen där syrgas går över från gasfas till vätskefas är relativt långsam, men kan påskyndas genom kraftig agitering i fluidiserande mixrar. Första mixern M1 bör därför antingen vara en högfluidiserande mixer med relativt kort uppehållstid på 0,1-2,0 sekunder, vilken kraftigt agiterar blandningen av massa och gas i ett intensivt skjukvarkraftfält applicerat i en tunn flödesspalt, eller en måttligare kontinuerlig agitering under en längre tid på 1-10 sekunder.

Med en optimal mixning i mixern M1 kan man anta att mängden syrgas som lösats i vätskefasen ligger nära den mängd som teoretiskt kan lösas i vätskefasen. Förbrukningen av den mängd syrgas som lösats i vätskefasen sker dock mycket snabbt och betydligt snabbare än syrgasens övergång från gasfas till vätskefas, varför andelen kvarvarande löst syrgas i vätskefasen följer kurvan  $O_2$  Liq RES. Den syrgas som skall reagera med fiberväggen i cellulosan utarmas därför alltför fort och detta medför att syrgasdelignifieringen av cellulosafibern inte alls fortgår under gynnsamma betingelser. Därför aktiveras en ommixning efter tiden I med mixern M2 så att man kan öka andelen syrgas som är löst i vätskefasen. Även denna lösta mängd förbrukas under tidsperioden II i reaktorn  $R_2$  och ännu en ommixning sker därför med mixern M3 för att åter öka andelen syrgas som är löst i vätskefasen. Den av mixern M3 lösta syrgasen förbrukas sedan under tidsperioden III i reaktor  $R_3$ .

Systemet i figur 1 är av konventionell typ där trycket sjunker succesivt genom systemet p.g.a tryckfall i ledningar e.t.c. I figur 1 sjunker därför trycket från reaktor  $R_1$  till  $R_2$  med cirka 1 bar, och från  $R_2$  till  $R_3$  med cirka 1 bar exklusive tryckfall beroende på förluster i statisk höjd. Med en reaktor med 10 meters höjd blir det även ett tryckfall på 1 bar pga skillnad i statisk höjd mellan in- och utlopp på reaktorn. Med ett högt starttryck på 17 bar får man cirka 16 samt 15 bar i reaktorerna  $R_2$  respektive  $R_3$ . Tryckfallet genom systemets högtrycksdel HP (=reaktorerna  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ) skall minimeras då principen i uppfinningen är att så långt möjligt bibehålla trycket högt i hela högtrycksdelen HP och att

aktivera ommixningar under bibejhållt tryck för att så långt det är praktiskt möjligt hålla andelen syrgas som är löst i vätskefasen så hög som möjligt.

Trycket i sig själv är väsentligt för att underlätta övergången från gasfas till vätskefas då man kan hålla kontaktytan mellan gasfas och vätskefas hög om icke löst syrgas (distribuerad i suspensionen som antingen synligt eller icke synligt skum/bubblor) kan bibehållas i form av små bubblor och motverka att dessa klumpas ihop till större gasaggregat, vilket bl.a sker om trycket sänks. Om gasen kan hållas i form av bubblor med 0,1 mm's diameter istället för 1 mm's diameter så ökar kontaktytan mellan gasfas samt vätskefas med en faktor på 100. Små bubblor kan även lättare hållas fördelade över hela suspensionsvolymen samt kan lättare penetrera in till fiberväggar.

Efter högtryckdelen HP reduceras trycket ned till en lägre nivå i lågtrycksdelen LP, vid ett tryck där mellantrycksångan kan användas för att direktvärma massasuspensionen. Vid en lämplig trycknivå på 10 bar i lågtrycksdelen så kan endast hälften av den mängd syrgas som kan lösas vid 20 bar gå ut i lösning. Restmängden syrgas vid denna processposition är dock på grund av den höga förbrukningen i högtrycksdelen relativt låg. Den teoretiskt lösbara mängden syrgas vid 10 bars tryck kan dock ändock uppgå till 40-60% av den restmängd syrgas som finns kvar, och i vissa system kan man därför vilja satsa lite extra syrgas inför lågtrycksdelen.

Sammanfattningsvis visar figur 2 hur man genom upprepad ommixning kan hålla andelen i vätskefasen löst syrgas hög genom dels ommixning samt dels bibejhållt högt tryck. Båda dessa villkor är nödvändiga för att kunna lösa så pass stor andel som drygt 20% av den totala satsen syrgas, samt bibehålla mängden syrgas i vätskefasen hög genom hela högtrycksdelen. Härigenom etableras gynnsamma villkor för delignifiering av fiberväggen i dess kontakt med vätskefasen som ävenledes tränger in i och emellan fibrerna.

30

I figur 3 visas en annan variant där man har 3 ommixningspositioner mellan 4 reaktorer, och där man i den sista reaktorn även har en omrörare S som visas schematiskt i figur 1. Här är samma höga tryck etablerat genom hela högtrycksdelen HP, vilket eventuellt kan säkerställas med mixrar i

ommixnings-positionerna som höjer trycket. Kvaerner Pulping AB's mixrar DUALOMIX™ är en sådan typ av mixer som vid vissa applikationer (storlek/flöden) och utförande på mixern kan ge tryckuppbryggnad. Alternativt kan man sätta in hjälppumpar mellan reaktorerna. Även här satsas 20 kg syrgas i början men ommixningarna sker tätare med kortare samt successivt ökande uppehållstider mellan ommixningspositionerna.

I figur 4 visas en variant med initierat syrgassats på 14 kg, bibehållet tryck genom systemet och tätare mellan ommixningarna relativt figur 2 men i övrigt lika.

I figur 5 visas hur syrgasen skulle förbrukas om inte den uppfinningsenliga metoden tillämpades i ett två-reaktorssystem med en första högtrycksdel samt en andra lågtrycksdel, d.v.s. om inte ommixning sker i högtrycksdelen. Här framgår att mängden löst syrgas i vätskefasen snabbt faller till mycket låg mängd, varför delignifiering av fibern/fiberväggen sker långt från gynnsamma villkor i första högtrycksdelens senare del.

Principiellt skall huvuddelen av den erforderliga mängden kemikalier, både syrgas samt alkali, satsas före den första reaktorn, vilka kemikaliemängder är sådana att alkali satsas för erhållande av ett start pH väl över 9,0 samt syrgas i en sats mellan 5-50 kg per ton massa. Aktuell sats är beroende av ingående kappatal. Med massa med ingående kappatal på 40-50 enheter och reduktion ned till kappatal 8-10 kan syrgassatsen uppgå till 30-50 kg per ton massa, dvs en kappa-faktorstyrning på 1-2 kg per Δkappa och ton massa. Med lägre ingående kappatal ligger kappa-faktorn typiskt på 1,5-3,0 kg per Δkappa och ton massa. Uppfinningen tillämpas således i en syrgasdelignifiering med kappa-faktor satsning av syrgas i området 1,0-3,0 (kg syrgas per Δkappa och ton massa).

Alkali måste tillsättas så att pH bibehålls på ett slut-pH på 10-10,5 så att alkaliteten bibehålls hög under hela processen. Normalt innebär detta att 80-100% av alla syrgas satsas till första inmixningspositionen, emedan 70-90% av allt alkali, i vissa enstaka fall hela satsen då främst totala uppehållstiden är kort, tillsättes samma inmixningsposition.

Normalt tillsättes före lågtrycksdelen endast alkali främst vid långa totala uppehållstider, samt mindre mängd syrgas om uppehållstiden i lågtrycksdelen är lång. Det har praktiskt visat sig att de allra flesta system upvisar förbättrad delignifiering samt förbättrad styrka på massan, d.v.s förbättrad selektivitet, 5 om en mindre mängd (typiskt 10-40% av totalsatsen) satsas till andra steget.

Anpassning av satsningsstrategi sker i beroende av ett flertal faktorer som

- ingående kappatal, där högre ingående kappatal kan medföra fler satsningspositioner av alkali och/eller syrgas;
- 10 • total kappareduktion i syrgasdelignifieringen,
- aktuell cellulosa (lövved, barrved, tung eucalyptus etc där kortfibrig lövved kan kräva tätare eller fler ommixningspositioner i högtrycksdelen)
- efterföljande bleksteg (ECF eller TCF sekvens, förekomst av andra alkaliska bleksteg typ P-steg, samt effekt och antal av alkaliska extraktionssteg av E-/EO-/EOP-typ),
- 15 • önskade egenskaper på slutblekt massa
- krav på COD-halt i utsläpp (kan kräva tuffare körning i syrgasen trots minskad selektivitet vilket kan reducera erfoderlig mängd kloridioxid i D-steg).

20

I syfte att få optimal verkan på cellulosamassan, och inte förbruka kemikalierna på onödigt organiskt material i vätskefasen kan cellulosamassan före syrgasdelignifieringen avvattnas till högre konsistens samt återutspädes inför syrgasdelignifieringen till medelkonsistens med rent filtrat (filtrat som 25 kommer från tvättsteg efter syrgasdelignifieringen eller annat rent processvatten) som företrädesvis oxiderats dessförinnan i en oxiderande reaktor Ox.R. Det alkali som satsas kan av samma skäl satsas till delar eller helt i form av oxiderad vitlut.

30

Uppfinningen kan varieras på ett flertal sätt inom ramen för uppföringen. Exempelvis kan andra typer av reaktorer än uppfödéstorn användas såsom nedflödestorn eller enkla rörledningar som dras i horisontalplanet eller vertikalplanet i en U-böj.

I vissa svårdelignifierade massor såsom lövved kan satsning av syrgas krävas i alla mixningspositioner i systemet. Fler än 3 reaktorer med föregående mixningar i högtrycksdelen och/eller mer än 1 reaktor i den efterföljande lågtrycksdelen kan även krävas.

5 Dock skall minst en ommixningsposition etableras i högtrycksdelen med en minsta förbestämd tidsutdräkt efter en föregående huvudmixningsposition och med en efterföljande lågtrycksdel i minst en reaktor.

Den förbestämda tidsutdräkten mellan mixningspositionerna kan anpassas till aktuell förbrukning av i vätskefasen löst syrgas eller den totalt satsade syrgassatsen, där en ommixning lämpligen kan ske så fort som mer än 30% av syrgasen som satsats dessförinnan förbrukats. De angivna föredragna uppehållstiderna för massan i reaktorerna R1-R3 är dock bra riktmärken för de allra flesta processer, vilka riktmärken är anpassade till den snabba förbrukningen i början av processen vilken förbrukningshastighet avklingar successivt.

Uppfinningen kan även tillämpas i ett delignifierings system med en kort första lågtrycksdel, där en mindre mängd syrgas, typiskt väl mindre än 40% och företrädesvis mindre än 20% av det som totalt satsas till syrgassteget, tillsättes före eller i lågtryckdelen i syfte att oxidera det material som finns löst i vätskefasen. På detta sätt kan man undvika att den syrgas som tillsättes till efterföljande högtrycksdel onödigvis förbrukas på oxiderbart material i vätskefasen, och till större del utnyttjas för delignifiering av cellulosan i högtrycksdelen.

Företrädesvis användes även oxiderad vitlut som alkalitillsats.

25 Med den uppfinningsenliga metoden kan syrgasdelenfieringen i fabriksmiljö lättare drivas till lägre kappatal, och exempelvis lövved som vid laboratorieförsök kan delignieras ned till kappatal 9 eller lägre kan även i fabriksmiljö nära sig denna potentiella kappreduktion. Under vissa omständigheter kan kappatalsreduktionen i fabriksmiljö förbättras upp till 3 kappaenheter med bibehållen styrka i massan. Alternativt kan man erhålla samma kappatalsreduktion med väsentligen förbättrad massastyrka eller mellanvarianter mellan dessa båda ytterlighets-alternativ där både massastyrkan samt kappareduktionen förbättras. Kostnaderna för bleklinjens

drift, främst kostnader för övriga blekkemikalier i efterföljande bleksteg  
reduceras kraftigt om man redan tidigt i bleklinjen i syrgasdelignifieringen kan  
reducera kappatalet med 2-3 enheter ytterligare.

5

## PATENTKRAV

1. Metod för kontinuerlig alkalisk syrgasdelignifiering av kokad samt efter koket tvättad cellulosamassa som lagras i ett väsentligen atmosfäriskt lagringstorn eller massastup och som håller medelkoncistens i området 8-16% och som håller ett kappatal på åtminstone 15 enheter, företrädesvis kappatal över 20, där syrgas delignifieringen sker i ett reaktorsystem med flera syrgasreaktorer med en bestämd uppehållstid på cellulosa massan i reaktorsystemet, där cellulosamassan tillsättas alkali för erhållande av ett start pH över 9,0 samt syrgas i en sats mellan 5-50 kg per ton massa i en position före en första syrgasreaktor i reaktorsystemet och där massan har en förbestämd uppehållstid på över 45 minuter totalt i reaktorsystemet  
kännetecknad av att i samband med tillsats av nödvändiga kemikalier och initierad inmixning för syrgasdelignifieringen så trycksättas cellulosamassan i en högtrycksdel i reaktorsystemet till ett initialtryck på mer än 15,0 bar varefter massan passerar minst 2 reaktorvolymer med mellanliggande ommixningspositioner där sluttrycket efter den sista reaktorvolymen är minst 13 bar i högtrycksdelen slut, där uppehållstiden  $t_1$  är uppehållstiden i en reaktorvolym före första ommixningsposition  $M_1$ , så att med  $X$  antal högtrycksreaktorer så är uppehållstiden  $t_1 - t_X$  för respektive reaktorer  $R_1 - R_X$  sådan att  $t_1 < t_2 < \dots < t_X$ .
2. Metod enligt krav 1 kännetecknad av att att uppehållstiderna  $t_1 - t_X$  i reaktorerna  $R_1 - R_X$  i högtrycksdelen är uttryckt som:  
 $t_{min} = 1$  minut för  $t_1$ , därefter  $(t_x = 2 \cdot t_{x-1})$  samt  $T_{max} = X \cdot 10$  minuter ;  
 $(t_1 = 1-10, t_2 = 2-20; t_3 = 4-30; t_4 = 8-40$  min. o.s.v.),  
där  $t_X < t_{X+1}$ .
3. Metod enligt krav 2 kännetecknad av att syrgas, företrädesvis huvudelen av den satsade mängden syrgas till syrgassteget, tillsättas cellulosamassan direkt efter det att initialtrycket på mer än 15,0 bar etablerats.
4. Metod enligt krav 3 kännetecknad av att efter högtrycksdelen tryckavlastas cellulosamassan till ett tryck under 10-12 bar och värmes

med ånga så att temperaturen på massan genom ångtillsättningen höjs minst 5°C följt av att den uppvärmda massan leds till ett reaktorsystem i en lågtrycksdel med en uppehållstid som överstiger uppehållstiden i högtrycksdelen.

5

5. Metod enligt krav 4 kännetecknad av att ommixningspositionerna utgöres av fluidiserande mixrar, antingen i form av en fluidiserande pump, en fluidiserande stryning, en fluidiserande mixer eller någon flödesrestriktion som ger ett tryckfall på mindre än 1 bar.

10

6. Metod enligt något av föregående krav kännetecknad av att i åtminstone en högtrycksreaktor finns en omrörare verkande i huvuddelen av reaktorvolymen(>50%), antingen i form av en mekanisk omrörare (S) eller hydrodynamisk omrörare vilken åtminstone cirkulerar fri vätska i reaktorn.

15

7. Metod enligt något av föregående krav kännetecknad av att syrgas och eller alkali kan satsas till cellulosamassan i samband med ommixningspositionerna i högtrycksdelen i en mängd som understiger den mängd som tillsattes vid den initierade inmixningen och att syrgas och eller alkali kan satsas i början på lågtrycksdelen.

20

8. Metod enligt något av föregående krav kännetecknad av att cellulosamassan före syrgasdelen lignifieringen avvattnas till högre konsistens samt återutspädes inför syrgasdelen lignifieringen till medelkonsistens med rent filtrat som företrädesvis oxiderats dessförinnan, samt att alkali i form av oxiderad vitlut användes i syrgasdelen lignifieringen.

25

## SAMMANDRAG

Uppfinningen avser en metod för förbättrad syrgasdelignifiering av cellulosamassa vid medelkoncistens, 8-16%.

- 5 Genom hög trycksättning, över 15,0 bar, och upprepad agiterande mixning under bidehållt högt tryck kan andelen löst syrgas hållas hög genom hela processen, så att så pass stor andel som drygt 20% av den totala satsen syrgas löses i vätskefasen, samt att mängden syrgas i vätskefasen hålls hög genom hela högtrycksdelen.
- 10 Genom etablering av uppehållstider mellan ommixningarna vid bidehållt högt tryck med succesivt ökande uppehållstid erhålls en optimerad anpassning av ommixning vid tidpunkt då viss andel av den i vätskefasen lösta syrgasen förbrukats.  
Detta medför att den mängd syrgas som löses i vätskefasen och som
- 15 penetrerar cellulosafibrerna kan hållas optimalt hög genom processen för förbättrad delignifiering av cellulosan.

(Fig. 1)

20

Fig. 1

